

DIALOG(R) File 352: Derwent WPI (c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010176488 \*\*Image available\*\* WPI Acc No: 1995-077741/199511

Core material for ceiling of car - obtd. by heating and moulding sheet obtd. by impregnating or coating fibre base material with hardenable resin and hardener mixt.

Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM INC (DNIN ) Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Date Kind Kind Applicat No Date Week JP 7001666 19950106 JP 93147547 19930618 199511 B Α Α

Priority Applications (No Type Date): JP 93147547 A 19930618

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 7001666 Α 5 B32B-027/04

Abstract (Basic): JP 7001666 A

Surface material is attached to a core material obtd. by heating and moulding a sheet, obtd. by impregnating or coating the fibre base material with hardenable resin and hardener and/or thermosetting resin, and then hardening.

ADVANTAGE - Moulding cycle is short, and the mould reproducibility can be improved.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A32; A95; P73; Q17

International Patent Class (Main): B32B-027/04

International Patent Class (Additional): B32B-027/16; B60R-013/02

## (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-1666

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl.8

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

B32B 27/04

27/16

8413-4F

8413-4F

# B60R 13/02

Α

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特顧平5-147547

(71)出職人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(22)出願日

平成5年(1993)6月18日

(72)発明者 井上 唯之

千葉県市原市辰巳台東4-4

(72)発明者 大宅 倫明

千葉県市原市辰巳台東4-4-435

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

## (54) 【発明の名称】 自動車内装成形天井用芯材及び天井

## (57)【要約】

【目的】成形サイクルが短く、型再現性が良好な自動車 内装天井材及びそれに用いる芯材を得る。

【構成】ポリエステル長繊維スパンボンド不織布にレゾール型フェノール樹脂を含浸し、THF抽出率17%で破断伸度25%となる様に乾燥硬化させて、樹脂成分が硬化したシートを得、これを金型内で加熱し、所定形状の自動車内装天井材用芯材を得る。ホットメルト接着剤が塗布されたポリ塩化ビニル製表皮材を暖め、この芯材とコールドプレスして、天井材を得る。

【効果】成形サイクルが短く、型再現性が良好な自動車 内装天井材及びそれに用いる芯材を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】繊維基材(A)に、硬化性樹脂と硬化剤及び又は熱硬化性樹脂(B)を含浸し又は塗布し乾燥させ、硬化させたシート(C)を更に加熱成形した芯材(D)に、表皮材(E)を接着した自動車内装成形天井。

【請求項2】シート(C)が、ソックスレー抽出器、テトラハイドロフランを溶媒とした5時間リフラックス抽出による、樹脂(B)の未硬化成分の抽出率が10~30重量%のシートである請求項1記載の天井。

【請求項3】シート(C)が、ソックスレー抽出器、テトラハイドロフランを溶媒とした5時間リフラックス抽出による、樹脂(B)の未硬化成分の抽出率が10~20重量%であり、かつ、その破断伸度が、15~45%である請求項1記載の天井。

【請求項4】芯材の基材(A)の重量が、100~800g/ $m^2$ 、厚さ0.5~5.0mmである請求項1記載の天井。

【請求項5】芯材の基材(A)が、熱可塑性樹脂繊維基材である請求項1記載の天井。

【請求項6】芯材の基材(A)が、ポリエステル系樹脂 繊維基材である請求項1記載の天井。

【請求項7】芯材の樹脂(B)が、基材(A)100重量部当たりに50~500重量部で且つ目付け重量が600を越えて1200g/ $m^2$ である請求項1記載の天井。

【請求項8】芯材の樹脂(B)が、硬化促進剤を含んだエポキシ樹脂/フェノール樹脂混合物である請求項1記載の天井。

【請求項9】芯材の樹脂(B)が、フェノール樹脂又は メラミン樹脂である請求項1記載の天井。

【請求項10】表皮材(D)が、ポリ塩化ビニル/発泡ポリウレタン積層体である請求項1記載の天井。

【請求項11】繊維基材(A)に、硬化性樹脂と硬化剤及び又は熱硬化性樹脂(B)を含浸し又は塗布し乾燥させ、硬化させたシート(C)を更に加熱成形した自動車内装成形天井用芯材。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、自動車内装成形天井材 用芯材及びそれを用いた天井に関する。

#### [0002]

【従来の技術】自動車内装成形天井としては、レジンフェルト、ダンボール等の芯材と表皮材を接着した材料が 提供されている。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】レジンフェルトは、繊維にフェノール樹脂が散布されており、加熱によって硬化し、型再現性良好な成形体となるが、散布された樹脂が未硬化であり、少なくとも加熱硬化時間が180~2

20℃で1~1.5分位を要し、成形サイクルが比較的 長い。一方、ダンボールは成形サイクルが短いが、型再 現性が良くない。

【0004】つまり、芯材として優れた、成形サイクルと型再現性を兼備するものが得られていない。従って、良好な性能の自動車内装成形天井を短い成形サイクルで得るには至ってない。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上 記実情に鑑みて鋭意検討したところ、特定の芯材に表皮 材を接着した天井材が、上記課題を解決することを見い だした。

【0006】即ち本発明は、繊維基材(A)に、硬化性樹脂と硬化剤及び又は熱硬化性樹脂(B)を含浸し又は塗布し乾燥させ、硬化させたシート(C)を更に加熱成形した芯材(D)に、表皮材(E)を接着した自動車内装成形天井材及び繊維基材(A)に、硬化性樹脂と硬化剤及び又は熱硬化性樹脂(B)を含浸し又は塗布し乾燥させ、硬化させたシート(C)を更に加熱成形した自動車内装成形天井材用芯材を提供するものである。

【0007】本発明の自動車内装成形天井材は、芯材(D)として、繊維基材(A)及び樹脂(B)を用い、それが硬化した硬化性樹脂で結合された繊維基材を用いる点に大きな特徴があり、この硬化シート(C)中に含まれる樹脂は硬化してしていることが重要である。

【0008】本発明では、シート(C)中の樹脂成分が 硬化した状態にあることと、基材として繊維基材

(A)、特に熱可塑性樹脂繊維基材を用いた場合には、 相乗効果により、このシートを天井芯材として形状を得 るために、所定の金型にセットし加熱加圧成形する際 に、ガス抜きが不要で離型性も良好であり、また反発弾 性が良好で所定の形状が短時間で得られることを見いだ した。

【0009】通常このようなシート(C)は、繊維基材(A)に硬化性樹脂(B)を含浸又は塗布し、B化状態となるよう所定時間乾燥させ、さらに加熱すれば当該硬化性樹脂が完全硬化に移行しううる、いわゆるプリプレグを得て、そのプリプレグを加熱加圧成形して硬化させる方法で製造できる。

【0010】本発明においては、シート(C)のB化度合い、即ち硬化性樹脂(C)の硬化程度は特に制限されるものではないが、それは、より高度なものとするのが良い。この、より高度に硬化した樹脂が含まれる繊維基材、特に熱可塑性樹脂繊維基材を更に加熱加圧成形することにより、所定の構造の芯材が得られる現象は、発明者らにとっても大変意外なことであった。この点については、後に詳しく説明する。

【0011】本発明において、硬化性樹脂(B)としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、レゾシノール樹脂、ユリ

ア樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂/ウレタン樹脂 混合物、エポキシ樹脂/フェノール樹脂混合物、不飽和 ポリエステル樹脂等が挙げられる。これら樹脂(B)は 単独使用でも二種以上の併用でも良い。

【0012】耐熱性の点では、レゾール型フェノール樹脂、メラミン樹脂等を用いるのが好ましく、低臭気といった点ではエポキシ樹脂/フェノール樹脂混合物が好ましい。

【0013】本発明で、レゾール型フェノール樹脂としては、含浸作業性に優れる点で、その形態は有機溶剤溶液、水溶液又は水分散液等、液状であることが望ましい。アルデヒド類/フェノール類のモル比は1~4で結合せしめた初期縮合物が好ましい。又、可塑剤、充填剤、難燃剤、消臭剤等をレゾール型フェノール樹脂成分に添加して用いてもよい。

【0014】本発明で使用できるメラミン樹脂としては、メラミン類とアルデヒド類とを必須成分とした縮合物であり、公知慣用のものがいずれも使用できる。勿論メラミン類を主成分として尿素類、フェノール類、レゾシノール類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、アルデヒド類を縮合した共縮化合物も使用できる。勿論メラミン類とアルデヒド類の縮合物と、フェノール類とアルデヒド類との縮合物との混合物の様な単独縮合物の混合物も使用できる。

【0015】また、メラミン樹脂としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール等のアルコールでエーテル化されたアルキルエーテル化メラミン樹脂も使用できる。

【0016】メラミン樹脂の製造方法は、特に制限されないが、例えばメラミン類とアルデヒド類を、アルデヒド類/メラミン類のモル比が、0.7~3.0となるようにして、必要に応じて縮合用触媒の存在下、80~180℃で15分~5時間反応を行えばよい。

【0017】メラミン樹脂としては、含浸作業に優れる点で、その形態は有機溶剤溶液又は水溶液であることが好ましく、アルデヒド類1.5~2.5で縮合せしめた初期縮合物の有機溶剤溶液又は水溶液が特に好ましい。

【0018】メラミン樹脂を硬化させるに当たっては、 通常加熱により酸を発生する化合物が併用される。この 際のメラミン樹脂を硬化しうる酸を加熱により発生する 化合物としては、公知慣用のものがいずれも使用可能で ある。このようなものとしては、通常酸とブロック剤と を反応せしめて得られたものが挙げられる。

【0019】この際に用いられる酸は、メラミン樹脂を硬化出来るものであればどの様なものでもよく、ブロック剤も常温では酸と付加しているがメラミン樹脂の硬化の際に、前記酸と遊離するものであればよい。この様な化合物としては、例えば2-アミノ-2-メチル-1-ブロパノール塩酸塩等の塩酸アミン塩、イミドジスルホン酸アンモニウム等のスルホン酸アンモニウム塩、燐酸

ブタノールハーフエステル等の燐酸アルコールエステル が挙げられるが、なかでも塩酸のアミン塩又はスルホン 酸アンモニウム塩が好ましい。

【0020】上記化合物に、必要に応じて公知慣用のメラミン樹脂の硬化剤である、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムを併用してもよい。又、可塑剤、充填剤、難燃剤、消臭剤等をメラミン樹脂成分に添加して用いてもよい。

【0021】尚、フェノール樹脂及びメラミン樹脂の原料は特に限定されるものではなく、原料フェノール系化合物としては、例えばフェノールを始めとして、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビフェノールのごときフェノール2量体、クレゾールやパラターシャリーブチルフェノールのごときアルキルフェノール類、レゾルシン、ハイドロキノンのごときフェノール性水酸基を2つ以上含む化合物、ナフトールやジヒドロキシナフタレンのようなナフトール類等が全て使用することができる。これらの化合物を2種類以上を混合して使用してもよい。

【0022】アルデヒド類としては、公知一般のものが使用でき、例えばホルムアルデヒド水溶液、パラホルム等が挙げられる。

【0023】本発明で使用できるエポキシ樹脂/フェノール樹脂混合物としては、公知慣用のものが何れも使用できる。フェノール樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ビスフェノールFノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、パラターシャリブチルフェノールノボラック樹脂、変性ノボラック樹脂等が使用され、この形態としては有機溶剤溶液、水溶液又は水分散液等、液状でも粉末でもよい。

【0024】エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型ジエポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジグリシジルナフタレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0025】エポキシ樹脂/フェノール樹脂混合物を調製するに当たって、エポキシ樹脂とフェノール樹脂との重量割合は特に限定されるものではないが、通常エポキシ樹脂とフェノール樹脂との官能基比率が0.85~1.15、好ましくは1.0となる様な重量割合となる様に混合して用いられる。

【0026】エポキシ樹脂を硬化するための硬化剤として、フェノール樹脂を用いることを示した例を上記したが、硬化剤はフェノール樹脂に限定されるものではない。

【0027】エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば第一 アミン、第二アミン、ポリアミド、イミダゾール、酸無 水物、ジシアンジアミド等公知慣用のものが使用でき る。又、必要に応じて可塑剤、充填剤、難燃剤、消臭剤 等をエポキシ樹脂/フェノール樹脂混合物成分に添加し てよい。

【0028】繊維基材(A)としては、例えばポリエステル、アクリル、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ピニロン、ポリウレタン等の合成繊維、カーボン、ガラス等の無機繊維、木綿、麻、毛、絹等の天然繊維等を湿式、乾式紡糸で繊維とした不織布、織布が挙げられる。なお、必要に応じて上記異なる2種以上の繊維が混抄された基材を用いてもよい。本発明の効果を最大限に発揮させるには、熱可塑性樹脂繊維基材を用いるのが好ましい。基材の目付けは特に制限されるものではないが、100~800g/m $^2$ のものが好ましい。

【0029】硬化シート(C)の製造条件は特に制限されるものではなく、高温短時間でも所定のシートが得られればよいが、フェノール樹脂やメラミン樹脂を主体として用いた場合は、通常は100~180℃で1~15分でシート化するのが好ましい。

【0030】本発明で用いるシート中の樹脂(B)は、一例として、既に硬化が殆ど完了しており、基材中に分布する樹脂成分全てが、通常は同様な硬化状態にあるものである。このようなシートは上記温度範囲において、比較的低温・長時間の条件で得られるものであり、その製造が容易で一般的である。

【0031】一方、比較的高温で乾燥すると、表層はやや過剰に乾燥されて、内部はやや乾燥不足がみられる、表面部分と中心部分で樹脂(B)の硬化度合いが不均一なシートが得られ、これを加熱加圧成形を行う場合には、シート表面が内部に比べて高度の硬化状態にあるので、離型性は前記したシート同様あるいはむしろよい場合がある。いずれにせよ、本発明の範囲内である。

【0032】本発明ではシート(C)中の樹脂は、硬化した状態にあることが必要であるが、ほぼ硬化が完了しているが、100%硬化していない硬化状態であるシートの方が、シート上の樹脂全てが100%硬化完了したシートよりも、金型の再現性が良好である。

【0033】つまり、樹脂成分(B)の一部が100% 完全硬化しないで、硬化性が残っているシートのほう が、樹脂成分(B)が全てに亘り100%完全硬化した 状態にあるシートに比べれば、成型性が良好である。

【0034】シート(C)を製造する際に、樹脂(B)の硬化状態を如何なる程度にするかは、得るべき天井材の深絞り度合いや繊維基材の密度、金型との離型性、ガス抜き等と密接に関連するため一概には言えないが、樹脂(B)の硬化度合いは、それの溶剤抽出量を目安とすることができる。樹脂(B)を含浸乾燥させ硬化させたシート(C)としては、ソックスレー抽出器を用いTHF(テトラハイドロフラン)にて5時間リフラックス抽出による、樹脂(B)未硬化成分の抽出率が10~30重量%であることが好ましい。

【0035】またシート(C)中の樹脂成分硬化状態の目安としては、破断伸度(JISP 8113、紙及び板紙の引張試験方法と同一条件で測定)も採用でき、この破断伸度は、通常15~45%、中でも25~40%の範囲とすることが好ましい。

【0036】シートは、破断伸度が15~45%のシートであると、凹凸の激しいトリムを得る際にも、金型離型性良好かつより破断が少なく、良好な芯材が得られやすい。

【0037】シート(C)の成形性がよくない場合には、そのシート(C)に成形前に水をスプレーすれば、金型再現性を良好なものとすることもできる。つまり、水をスプレーする事により、樹脂のフローが回復、即ち破断伸度が回復し、金型再現性が良くなる。

【0038】シート成形条件は特に制限されないが、通常 $120\sim210$ ℃、圧力 $3\sim10$  kg/cm $^2$ で10秒 $\sim60$ 秒である。常温となっているシートを直接前記した条件で成形してもよいが、予め成形前にそれを予熱しておいて成形してもよい。

【0039】シートを瞬時に加熱加圧成形した時に起こる、シートの軽度のやぶれを防止するには、シートを成形前に、金型あるいは乾燥器内で、予め $70\sim140$  でシートを $100\sim60$  砂予備加熱して軟化させてから、加熱加圧成形する方法も有効である。

【0040】上記の様にして得られた自動車内装成形天井用芯材(D)は、表皮材(E)と接着することにより、自動車内装成形天井とすることができる。

【0041】表皮材(E)としては、例えばポリ塩化ビニル/発泡ウレタン積層体、繊維不織布又は繊維不織布/発泡ウレタン積層体、ニット又はニット/発泡ポリウレタン積層体等であり、必要に応じてホットメルト等の接着剤が塗布されているものでもよい。

【0042】この際の天井は、通常、ホットメルトのような接着剤がコーティングされた表皮材(E)と、成形された芯材(D)とを、更に真空成形等で接着させる2工程により製造することができる。

【0043】しかしながら、本発明の芯材(D)は120~150℃でも成形可能であり、表皮材(E)の性能・外観を損なうことなく、ポリ塩化ビニル等にホットメルト等の接着剤をコーティングした表皮材との一体成形も可能である。

#### [0044]

【実施例】以下に実験例を上げて説明する。以下、特に 断りのない場合、「部」は「重量部」を、「%」は「重 量%」を表すものとする。

【0045】実施例1

①ポリエステル長繊維スパンポンド不織布 300 g/m 2e、大日本インキ化学工業 (株) 製フェノライトTD -2254 [フェノールとホルムアルデヒドとから製造したレゾール型フェノール樹脂水溶液] 入りの含浸浴に

浸漬し、絞りロールを通過させて、全体固形分重量が $00g/m^2$ となる様に含浸量を調節した。

②180℃に調節された熱風循環式乾燥機内に10分間 搬送し、樹脂成分が硬化したシートを得た。

【0046】**③**200℃に加熱した成形金型で5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、上記**②**で得たシートを20秒成形し、 所定形状を有する芯材を得た。

【0047】得られた天井は、厚さ6.0mm、密度0.18g/cm $^3$ 、曲げ強度70kg/cm $^2$ 、弾性率6800kg/cm $^2$ であった。尚、上記2の工程で得たシートについて、樹脂未硬化成分の抽出率、シートの破断伸度、成形サイクル、型再現性及び離型性を測定した結果を表1に示した。

### 【0048】実施例2

樹脂成分として、大日本インキ化学工業(株)製エピクロン850[ビスフェノールA型ジエポキシ樹脂(液体)]と、大日本インキ化学工業(株)製フェノライトTD-2090-60M[フェノールとホルムアルデヒドとから製造したノボラック型フェノール樹脂(液

体)] 及び2-メチルイミダゾールを加えた混合物の含 浸浴を使用するのと、得られたシートを150で20 砂成形して芯材を得る以外は実施例1と同様にして天井を得た。実施例1のに比べて低温で芯材が得られた。

【0049】得られた天井は、厚さ6.2 mm、密度 0.18 g/c m³、曲げ強度  $68 \, \mathrm{kg/cm^2}$ 、弾性率  $7100 \, \mathrm{kg/cm^2}$ であった。尚、工程中、 $180 \, \mathrm{C}$  に調節された熱風循環式乾燥機内に $10 \, \mathrm{分間搬送し}$ 、樹脂成分が硬化したシートについて、樹脂未硬化成分の抽出率、シートの破断伸度、成形サイクル、型再現性及び離型性を測定した結果を、実施例1と同様に表1に示した。

【0050】また得られた天井を10×10cmに切り、1リットル三角フラスコに入れ、密栓して、90℃において3時間放置して、臭気テストを実施した結果、殆ど臭気を感じなかった。

#### 比較例1~2

レジンフェルトからなる天井用芯材(比較例 1)及びダンボールからなる天井用芯材(比較例 2)を用いて、実施例 1 と同様な特性試験を行った。その結果を表 1 に示した。尚、比較例 2 の芯材は深絞り、耐熱性には難点があった。

[0051]

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
THF抽出率	17%	19%	>50%	_
破断伸度	25%	37%	>60%	_
成形サイクル	短い	短い	長り	短い
型再現性	良好	良好	良好	不良
離型性	良好	良好	不良	良好

【0052】表1の如く、従来の天井用芯材は、成形サイクルと型再現性を同時に満足することが難しかったが、本発明の芯材ではこれが同時解決されている。また本発明の芯材を用いて天井は、従来の天井に比べて成形サイクルが短く、性能も優れたものであった。

[0053]

【発明の効果】本発明では、シート中の硬化性樹脂成分が硬化した状態にあるので、成形サイクルが短く、型再現性良好に自動車内装天井用芯材を得ることができる。この芯材を用いれば、良好な性能を有する天井材を生産性高く得ることができる。